



US5116644

Biblio

Desc

Claims



## Plastic lens and method of forming anti-reflecting layer on a plastic lens

Patent Number: ☐ [US5116644](#)  
Publication date: 1992-05-26  
Inventor(s): ASAI KAZUO (JP); KIKUCHI MASAHARU  
Applicant(s): ASAHI OPTICAL CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ [JP1312501](#)  
Application: US19910690325 19910426  
Priority Number(s): JP19880143128 19880610  
IPC Classification: B05D5/06  
EC Classification: [C09D183/04](#), [G02B1/11D](#)  
Equivalents: JP2613436B2

### Abstract

A plastic lens having an anti-reflecting and hard coat layer is provided. The anti-reflecting layer is formed by coating a lens with a hard coat solution containing at least one oxide sol, hardening the coated solution to give a hard coat layer and immersing the lens into an acidic or alkaline solution to dissolve the oxide particles contained in the hard coat layer so as to make the layer non-uniform. The anti-reflecting effect of the formed layer is equivalent to that of a conventional anti-reflecting film consisting of at least three layers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-312501

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>G 02 B 1/10  
1/04

識別記号

庁内整理番号

A-8106-2H  
7102-2H

④ 公開 平成1年(1989)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 プラスチックレンズ用反射防止膜の形成方法

⑪ 特 願 昭63-143128

⑫ 出 願 昭63(1988)6月10日

⑬ 発 明 者 浅 井 和 夫 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内⑭ 発 明 者 菊 地 正 治 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内

⑮ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

⑯ 代 理 人 弁理士 三 浦 邦 夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プラスチックレンズ用反射防止膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. シランカップリング剤、各種の酸化物ゾル及びエポキシ樹脂を溶媒中に含むハードコート液でプラスチックレンズをコーティングし、硬化させ、該レンズを酸性又はアルカリ性物質の水溶液に浸漬してハードコート膜中の酸化物ゾルを選択的に溶解させることにより該ハードコート膜を不均質膜化することを中心とする反射防止膜の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「利用分野」

本発明は、プラスチックレンズ用反射防止膜の形成方法に関する。

## 「従来技術及びその問題点」

プラスチックレンズには、その耐擦傷性を改善するためにハードコート膜が設けられ、レンズ表

面での反射を防止して光の透過率を向上させるために、ハードコート膜の上にさらに反射防止膜が形成される。

反射防止膜としては、単層又は複数層から成るものが知られているが、単層及び2層から成る反射防止膜は、残存反射率が大きく、効率が悪く、屈折率の異なる3層を重ねた反射防止膜が好ましいと言われている。

反射防止膜の形成方法としては、従来、真空蒸着法、ディップコート法、スピンコート法などが知られているが、いずれの方法でも3層を重ねるのは、煩雑であり、生産性を低下する。

## 「発明の目的」

本発明は、簡単な操作で光の透過率の高い反射防止膜をプラスチックレンズの表面に形成しうる方法を提供することを目的とする。

## 「発明の構成」

本発明によるプラスチックレンズ用反射防止膜の形成方法は、シランカップリング剤、各種の酸化物ゾル及びエポキシ樹脂を溶媒中に含むハード

コート液でプラスチックレンズをコーティングし、硬化させ、該レンズを酸性又はアルカリ性物質の水溶液に浸漬してハードコート膜中の酸化物ゾルを選択的に溶解させることにより該ハードコート膜を不均質膜化することとを特徴とする。

本発明の方法に使用しうるシランカップリング剤は、公知の各種のものであってよく、特に制限はない。使用しうるシランカップリング剤としては、例えば、一般式



〔式中  $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、フェニル基又はハロゲンを示し、 $R^2$  はエポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、メタクリロイルオキシ基、シアノ基又は核置換芳香環を有する有機基を示し、 $X$  はハロゲン、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基などの加水分解可能な基を示し、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 0～2 の数を示し、 $m+n \leq 3$  である〕で表わされる化合物及びこれらの加水分解物あるいは部分縮合物を用いることができる。これ

トキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。また、これらの化合物の加水分解物、部分縮合物等を用いることもできる。シランカップリング剤は、ハードコート液中に 1～40 重量%、好ましくは 3～20 重量%の量で使用する。

酸化物ゾルは、膜の屈折率の調整に必要な成分であり、各種のものを使用することができる。酸化物ゾルとしては、例えばコロイダルシリカ、コロイダル酸化アンチモンあるいはコロイダル酸化チタンなどがある。コロイダルシリカ、コロイダル酸化アンチモンあるいはコロイダル酸化チタンは、それぞれ無水珪酸、五酸化アンチモンあるいは二酸化チタンの超微粒子を水又はアルコール系分散媒に分散させたコロイド溶液であり、市販されているものである。酸化物の分散媒として用いられるアルコールには、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどがある。コロイダルシリカ、コロイダル酸化アンチモン及び／又はコロイダル酸化チタンの使用量は、調整す

らの化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン等の四官能シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -シアノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -モルホリノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等の三官能シラン、さらに、前記三官能シランの一部がアルキル基、フェニル基、ビニル基等で置換された二官能シラン、例えばジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメ

トキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。また、これらの化合物の加水分解物、部分縮合物等を用いることもできる。シランカップリング剤は、ハードコート液中に 1～40 重量%、好ましくは 3～20 重量%の量で使用する。

また、本発明において、エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、ビスフェノール S 型、水添ビスフェノール A 型、ビスフェノール A アルキレンオキシド付加物型、フェノール-ノボラック型あるいは  $\alpha$ -クレゾール-ノボラック型の各種のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば  $p$ -オキシ安息香酸グリシジルエステルエーテル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、 $\alpha$ -フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、メチルテトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコ

ールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジブromオベンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェニル(EO)<sub>3</sub>グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジブromフェニルグリシジルエーテル若しくはラウリルアルコール(EO)<sub>1</sub>、グリシジルエーテル等の重合物の1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

エポキシ樹脂は、ハードコート液中に1~20重量%、好ましくは5~10重量%の量で含まれるように使用する。

ハードコート液には、シランカップリング剤やエポキシ樹脂を硬化させるため、さらに硬化触媒

を使用することができる。通常、これらの溶媒を用いて1~4.0重量%の固形分を含む溶液として用いるのが好適であるが、この範囲に制限されるものではなく、その都度の状況により適宜選定することができる。

また、塗布時における流動性を向上させ、塗膜の平滑性を向上させる目的でシリコン系、フッ素系等の各種界面活性剤を使用することができ、特にシリコン系界面活性剤が好適である。

さらに、ハードコート液に紫外線吸収剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性粒子などを添加することができる。

上記のような各種の成分を含むハードコート液をプラスチックレンズに公知の方法で塗布し、硬化させることによってハードコート膜を形成させる。塗布は、例えばフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート、スプレーコートなどの方法で行うことができる。乾燥及び硬化は、用いる成分によって適宜選定するが、好ましくは80~130℃で30分~8時間の加熱によ

を添加することができ、その具体例としては、トリエチルアミン、n-ブチルアミン等の有機アミン、グリシン等のアミノ酸、アルミニウムアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニアアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫等の有機酸金属塩、塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アンチモン等のルイス酸などが挙げられる。これらのうち、特に、アルミニウムアセチルアセトネートが好ましい。

上記のような各種の成分を、塗布作業性を考慮して、適切な溶媒に溶解してハードコート液とするのが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール、酢酸、酢酸メチルなどの低級カルボン酸類あるいはそのアルキルエステル、セロソルブなどのエーテル類、アセトンなどのケトン類等

って行う。

また、用いた成分中の反応基の架橋反応や重合反応を促進するため、赤外線、紫外線、γ線、電子線の照射を行うことによって硬化を行うこともできる。

膜厚は、溶媒あるいは塗布方法などによって調整することができ、通常2~10μm、好ましくは2~4μmとする。

本発明の方法においては、上記のようにして形成したハードコート膜付きレンズを次に酸性又はアルカリ性物質の水溶液中に浸漬する。ここで使用することのできる酸性又はアルカリ性物質としては、ハードコート膜中の酸化物粒子を溶出するが、他の成分には作用しないものであればよい。このような酸性又はアルカリ性物質としては、例えば塩酸、硫酸、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酒石酸、ピロリン酸カリウム、苛性ソーダ、苛性カリなどが挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。これらの酸性又はアルカリ性物質の水溶液の濃度及び浸漬時間

は、反射防止膜の所望の屈折率によって左右される。その濃度は、一般に3～20重量%、好ましくは5～10重量%の濃度とする。濃度が3重量%未満であると、酸化物粒子が十分に溶解せず、反射防止効果が不十分であり、20重量%を越えると、ハードコート膜が剥離するという不都合を生じる。このような溶液中に5～60分、好ましくは10～30分間浸漬する。浸漬時間があまり短いと効果がなく、また、あまり高いと、ハードコート膜が溶解するので好ましくない。

このようにして、ハードコート膜付きプラスチックレンズを酸性又はアルカリ性水溶液に浸漬すると、ハードコート膜中の酸化物粒子だけが溶出し、膜が不均質となる。そして、膜中への酸性又はアルカリ性物質の浸入量は、深部に行くにしたがって少なくなるので、不均質化の度合いも変化し、屈折率が膜厚方向に変化する膜が形成される。

酸性又はアルカリ物質の水溶液から取り出した後、レンズを十分に純水又は温水で洗浄することにより、反射防止膜及びハードコート膜を有する

レンズ製品が得られる。

本発明の方法は、あらゆるプラスチックレンズに適用することができる。レンズ用プラスチックとしては、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネートポリマー、(ハロゲン化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマー及びその共重合体、(ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変性(メタ)アクリレートポリマー及びその共重合体、ポリウレタン系樹脂、例えばジイソシアネートとポリオールとのメルカプトアルキルエステルとから成るウレタン樹脂などが挙げられるが、特に制限はない。

#### 「発明の実施例」

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

シランカップリング剤である $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン50部及び $\gamma$ -グリ

シドキシプロピルジエトキシシラン50部を0.1規定の塩酸25部で加水分解し、一昼夜20℃で攪拌する。次に、酸化物ゾルとしてメタノール分散型シリカゾル(日産化学製)240部及びメタノール分散型酸化アンチモンゾル(日産化学製)60部、エポキシ樹脂としてプロピレングリコールジグリシジルエーテル10部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.5部、界面活性剤としてゾニールFSN 0.1部及び溶媒としてメタノールを充分に混合して屈折率1.50のハードコート液を調製した。

上記のハードコート液をジエチレングリコールビスアクリルカーボネート(屈折率1.50)から成るプラスチックレンズの表面に実厚3 $\mu$ mになるようにコーティングし、120℃で4時間加熱し、硬化させた。

得られたハードコート膜付きプラスチックレンズを濃度5重量%のフッ化アンモニウムと塩酸の混合液中に15分間浸漬し、引き上げた後、該レンズを充分に洗浄した。

得られたプラスチックレンズの全光透過率は、98%であった。

#### 実施例2

シランカップリング剤である $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン20部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン60部及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン20部を0.1規定の塩酸25部で加水分解し、一昼夜20℃で攪拌する。次に、酸化物ゾルとしてメタノール分散型酸化アンチモンゾル(日産化学製)300部及びメタノール分散型酸化チタンゾル(触媒化学製)150部、エポキシ樹脂としてメチルテトラヒドロフタル酸グリシジルエステル15部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.5部、界面活性剤としてゾニールFSN 0.1部及び溶媒としてメタノールを充分に混合して屈折率1.60のハードコート液を調製した。

上記のハードコート液をm-キシリレンジイソシアネートとペンタエリトリットテトラキス(3

ーメルカプトプロピオネート)(1:1.3の重量比)から作成した屈折率1.60のプラスチックレンズの表面に実厚4 $\mu$ mになるようにコーティングし、130℃で5時間加熱し、硬化させた。

得られたハードコート膜付きプラスチックレンズを濃度10重量%のフッ化水素酸と塩酸との(1:1)混合液中に20分間浸漬し、引き上げた後、該レンズを十分に洗浄した。

得られたプラスチックレンズの全光透過率は、98%であった。

「発明の効果」

本発明の方法によれば、極めて簡単な操作で効率よく、反射防止膜及びハードコート膜を有するプラスチックレンズを製造することができ、その反射防止作用は、3層からなる反射防止膜と同等である。

特許出願人	旭光学工業株式会社
代理人	弁理士 三浦邦夫
同	弁理士 笹山善美